

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND
Keemia instituut

Kenneth Tuul

NaAlH₄/süsiniktahm komposiitmaterjalid vesiniku salvestamiseks

Bakalaureusetöö (6 EAP)

Füüsika, keemia ja materjaliteaduse õppekava, materjaliteaduse eriala

Juhendaja: Rasmus Palm, PhD

Tartu 2019

NaAlH₄/süsiniktahm komposiitmaterjalid vesiniku salvestamiseks

Vesinikuenergeetikale üleminekuks on tarvilik uute efektiivsemate vesiniku salvestustehnoloogiate loomine. Üheks selliseks tehnoloogiaks võiks olla vesiniku keemiline sidumine tahketesse hüdriididesse. Naatriumalanaat (NaAlH₄) on üks enim uuritumaid ja paljulubavamaid materjale, kuid tema termodünaamilised ja kineetilised omadused ning tsükleeritavus ei ole sobilikud praktilisteks rakendusteks. Neid omadusi on võimalik parandada, lõksustades alanaati nanoosakestena poorsesse kandematerjali. Antud bakalaureusetöös analüüsitakse kommertsiaalse mesopoorse süsiniktahma Vulcan XC 72 ja NaAlH₄ komposiidi sobivust vesiniku salvestamiseks.

Märksõnad: vesinikuenergeetika, vesiniku salvestamine, komplekshüdriidid, süsiniktahm, komposiitmaterjalid

CERCS kood: P400 Füüsikaline keemia

NaAlH₄/Carbon Black Composite Materials for Hydrogen Storage

In order to transfer to a hydrogen economy, new and efficient technologies for hydrogen storage must be found. One possibility is chemically binding hydrogen in solid hydrides. Sodium alanate (NaAlH₄) is one of the most investigated and promising materials, but its thermodynamic properties, kinetic properties, and cyclability are not suitable for practical applications. These properties can be improved by confining the alanate into a porous matrix as nanoparticles. In this bachelor's thesis the suitability of a composite made from a mesoporous carbon black Vulcan XC 72 and NaAlH₄ for hydrogen storage is researched.

Keywords: hydrogen economy, hydrogen storage, complex hydrides, carbon black, composite materials

CERCS code: P400 Physical chemistry

Sisukord

Sissejuhatus	5
1. Kirjanduse ülevaade	8
1.1. Nanoefektid	8
1.2. Kandematerjal.....	8
1.2.1. Poorsed materjalid	8
1.2.2. Süsiniktahmad ja nende valmistamine	9
1.2.3. Vulcan XC 72	9
1.3. Metallhüdriidid	10
1.4. Komplekshüdriidid	11
1.4.1. Naatriumalanaat (NaAlH_4).....	13
1.5. Meetodid	16
1.5.1. Sünteesimeetod: sissesulamine	16
1.5.2. Materjali karakteriseerimine	16
2. Eksperimentaalne osa	18
2.1. Kasutatavad materjalid	18
2.2. Komposiidi sünteesi ettevalmistus	18
2.3. Komposiidi süntees.....	19
2.4. H_2 eraldumise karakteriseerimine.....	20
2.5. Komposiidi karakteriseerimine XRD-ga	20
3. Tulemused ja analüüs	21
3.1. XRD.....	21
3.2. H_2 eraldumine	23
3.3 Järeldused	25
Kokkuvõte	27
Kasutatud kirjandus.....	28
NaAlH_4 /Carbon Black Composite Materials for Hydrogen Storage.....	34

Tānusõnad	35
Lisad	36

Sissejuhatus

Inimkond on oma energianõudluse rahuldamiseks tuginenud viimased kaks sajandit valdavalt fossiilsetele kütustele nagu kivisüsi, nafta ja maagaas. 21. sajandil on fossiilsetest kütustest sõltumine viinud mitme probleemini: CO₂-emissioonide põhjustatud kliimasoojenemine, õhukvaliteedi halvenemine linnades ja kütusevarude vähenemine, millel on kahjulik mõju ka majandusele. Selle taustal on vesinikuenergeetika paljutootav lahendus maailma energiakriisile ja selle kaudu oleks ühtlasi võimalik vähendada kasvuhoonegaaside emissioone. Vesiniku suurim eelis on selle laialdane olemasolu erinevates keemilistes ühendites ja kõige levinuma elemendina universumis on selle varud sisuliselt lõpmatud. Veel on suurteks tugevusteks, selle puhtus ja efektiivsus kasutamisel energiallikana ning tootmisvõimaluste rohkus. Vesinikku on võimalik toota alates vee elektrolüüsist ja lõpetades bioorganismidega [1].

Lisaks suurepärastele omadusele kasutamiseks autodes [2–4] sobiks vesinik ka tööstuslikul tasemel kasutamiseks energeetikas. Nimelt on vesinikku võimalik toota taastuvatest energiallikatest nagu tuuma- ja tuuleenergia, elektrolüüsides ületootmise ajal vett, ning seejärel saab seda vesinikku transportida sinna, kuhu vaja [1,5]. Näiteks tuuleenergia tootmine on äärmiselt ebaühtlane, olles täielikult sõltuvuses ilmast. Suurema nõudluse korral, nagu keskpäeval, ei pruugi olla võimalik rahuldada suuremat energiavajadust ja samamoodi madalama nõudluse korral, näiteks öösel, läheb ületoodetud elektrienergia raisku. Elektrolüüsides ületootmise ajal vesinikku, saaks seda kasutada täiendava energiallikana alatootmise perioodil, tagades nõnda stabiilse elektrienergiaga varustatuse [6]. Samuti on vesinikupõhise polümeerelektrolüütmembraan-kütuseelemendi (PEM-kütuseelement) efektiivsus 50-70%, võrreldes tavalise sõiduauto sisepõlemismootori ligikaudu 15-17%-ga [7].

Seni on vesinikuenergeetika kasutusele võtmisel kaks olulist takistust [8]. Esimene on tootmine. Hetkel toodetakse vesinikku suuremalt jaolt fossiilsetest kütustest, eelkõige maagaasi auru reformisel, nafta reformimisel või kivisöe gaasistamise teel (saadakse nn. süngaas, ingl *syngas*) [9]. Samas on olemas alternatiivsed keskkonnasõbralikud ja jätkusuutlikud tootmisviisid, mille optimeerimisega ka tegeletakse. Näiteks võib kasutada tuuleenergiat hetkel, kui toodetakse nõudlusest rohkem elektrit, vee elektrolüüsiks ning kasutada sealt saadavat vesinikku kohtades ja ajal, kus on voolu rohkem vaja [2,5,10,11].

Toodetud vesinikku võib kasutada ka CO₂ taaskasutamiseks, tootes kahest komponendist metaani [12].

Teine olulisem puudus, mida antud töö raames ka lähemalt käsitletakse, on efektiivsete vesiniku hoiustamise meetodite puudumine. Hetkel on kolm põhilist konkureerivat vesiniku hoiustamise tehnoloogiat: kokkusurutud gaas, veeldatud vesinik krüogeenses paagis ja keemiliselt seotud vesinik [1,8,13].

Kokkusurutud gaasi peamine nõrkus on suured ruumalad, hoolimata suurtest kasutatavatest rõhkudest, mis on sobimatu rakendusteks transpordis. Samuti ei ole sellise kõrge rõhu all oleva vesiniku energiatihedus, 4,4 MJ/L, võrreldav näiteks bensiini omaga, mis on 31,6 MJ/L [1,13]. Kuigi seda peetakse suhteliselt odavaks ja lihtsaks meetodiks, tekitab probleeme kasutatav kõrge rõhk, rõhulangus kasutamisel, energiakulu vesiniku kokkusurumisel ning metallist hoiustusanumaid ohustav vesinikhaprus [1,8].

Veeldatud vesinikupaak, kus vesinik on jahutatud -253 °C, mahutab ruumalalt pea kaks korda rohkem kui kokkusurutud gaasiga paak. Murekohtadeks on aga lisakulu, mis võib lisada lõpphinnale tervelt 50%, ning ohutus arvestades krüogeensete vedelike kasutamist [1,7,8,13].

Tahked hüdriidid, mis võivad olla nii metallilised, intermetallilised kui ka komplekshüdriidid on kuni mitu korda suurema mahutavusega ning neil ei ole teiste meetodite puuduseid. Kuna vesinikku saadakse endotermilise reaktsiooni tulemusel on ta väga ohutu. Lisaks on saadav vesinik väga puhas, sobides seega ideaalselt kasutamiseks PEM-kütuseelementides [1,11]. Hüdriididel põhinevaid seadmeid iseloomustavad veel madalad ülalpidamis- ja hoolduskulud [11]. Nende puudusteks on aga sobimatud vesiniku hüdrogeenimise ja dehüdrogeenimise temperatuur, rõhk ja kineetika. Kõige olulisem oleks saada madalamaks just protsessi temperatuuri, et vesiniku kättesaamine saaks toimuda lihtsalt ning ka PEM-kütuseelemendi töötemperatuuri (< 80 °C) lähedasel temperatuuril [1].

Käesoleva töö eesmärk on hinnata kommertsiaalse süsiniktahma Vulcan XC 72 (Cabot, USA) sobivust kasutamiseks NaAlH₄-ga vesinikku salvestavas komposiidis. Vulcan on mesopoorne süsinik [14] ja antud materjalidega saaks uurida mesopooride sobivust sobivust NaAlH₄ lõksustamiseks, et parandada NaAlH₄ omadusi vesiniku salvestamiseks [15–19]. Lisaks on Vulcani enda lähteosakesed sobivas suuruses NaAlH₄ väiksemate osakeste säilimiseks tsükleerimise käigus [14,18].

Eelnevalt karakteriseeriti kasutatavat süsinikku lämmastiku ja süsihappegaasi sorptsiooni meetodiga ja mõõdetud gaasiadsorptsiooni isothermide põhjal arvutati süsiniku eripindala, pooride ruumala ning pooride suurusjaotus.

Töö käigus sünteesiti vesiniku kõrgrõhu all sissesulutamise meetodiga kolm erineva NaAlH_4 massiprotsendiga komposiiti: 20%, 30%, 40%. Valmistatud komposiite karakteriseeriti röntgendifraktomeetriaga (XRD), millega määrati kristalliliste faaside olemasolu ja ligikaudne kristalliitide suurus. Seejärel mõõdeti vesiniku eraldumist materjalist temperatuuri tõstmisel. Saadud tulemusi mõõdeti analoogselt valmistatud RP-20 50% komposiidi ja R. Palm *et al.* artiklis toodud tulemustega [20]. Nimetatud artiklis sünteesiti komposiite lahuses immutamise meetodil ja sissesulutamise meetodi võimekuse kinnitamiseks teostatigi RP-20 50% komposiidi süntees ning võrdlus lahusest immutamisega valmistatud komposiitidega.

1. Kirjanduse ülevaade

1.1. Nanoefektid

Nanoosakestest koosneval materjalil esinevad teistsugused füüsikalised ja keemilised omadused, võrreldes sama suureosakeselise materjaliga, ning neid rakendatakse katalüüsis, keemilistes sensorites ja optikas [19]. Nanoosakesteks nimetatakse üldjuhul osakesi, mille vähemalt üks suurusmõõde jääb alla 100 nm, kuna sellest suuremad osakesed omavad harilikult juba puistmaterjali omadusi [21]. Kaks olulisemat põhjust, miks nanomaterjalide omadused erinevad puistmaterjalide omadest, on pinnaefektid ja kvantsuurusefekt. Antud töö raames on asjakohane käsitleda vaid pinnaefekte, kuna kvantsuurusefekt hõlmab eelkõige elektronide paiknemist ruumis ning materjali elektromagnetiliste omaduste muutumist [15].

Kuna pinna-aatomitel on vähem naabreid kui materjali sisemuses olevatel aatomitel, siis neid iseloomustavad väiksem koordineeritus ja sidemete arv. Seega on pinna-aatomid vähem stabiliseeritud. Osakese suuruse vähenedes kasvab pinna-aatomite osakaal ja keskmine seoseenergia aatomi kohta. Pinna-ruumala suhte muutus mõjutab näiteks sulamis- ja teiste faasisiirete temperatuure. Koordinatsiooniarv on kitsastes poorides piiratud, seega sulamistemperatuur ja isegi vedeliku kriitiline punkt langeb. Vähemate aatomitega on faasisiire halvemini defineeritud, s.t. ei ole enam nii järsk. Väiksemad osakeste klastrid käituvad rohkem nagu molekulid kui puistmaterjal [15].

1.2. Kandematerjal

1.2.1. Poorsed materjalid

Materjalides esinevaid poore jagatakse suuruse järgi kolmeks: makropoorid (poori laius on üle 50 nm), mesopoorid (poori laius 2 kuni 50 nm) ja mikropoorid (poori laius kuni 2 nm). Poorsusega kaasneb enamikel juhtudel suur eripind, mis tagab suure ligipääsetava pindala massiühiku materjali kohta [22].

Poorsed materjalid on olulised näiteks katalüüsis, elektroonikas, filtersüsteemides ja bioloogias ning mängivad olulist rolli uutes tehnoloogiates energeetika ja tervishoiu valdkondades. Paljude seadmete tööpõhimõtte ja efektiivsus sõltub poorsusest ning sõltuvalt sünteesimeetodist on võimalik saada nii amorfseid kui ka korrapäraseid mikro- ja mesopoorseid struktuure. Inimkond on (eriti viimastel kümnenditel) kasutusele võtnud palju

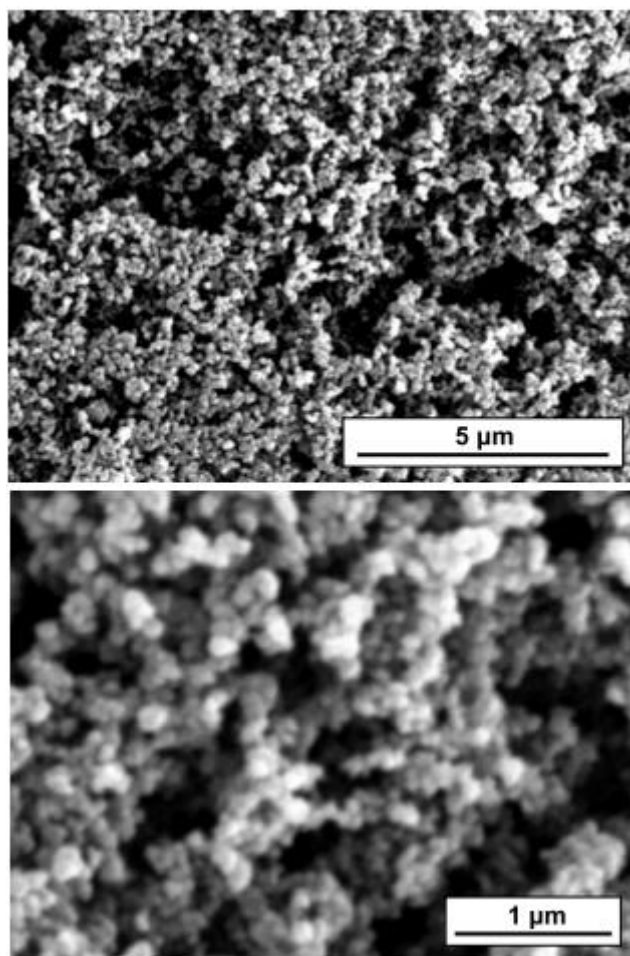
poorseid materjale: poorsed tseoliidid, aktiveeritud süsi, poorsed orgaanilised polümeerid, alumiiniumoksiid, amorfne ränidioksiid jpt. Ükski materjal ei ole ideaalne kõikideks rakendusteks, seega peavad rakenduste jaoks rahuldama materjalid mitut erinevat funktsionaalset nõuet [23,24].

1.2.2. Süsiniktahmad ja nende valmistamine

Süsiniktahm (*carbon black*) on intensiivselt must, peeneteraliselt pulbriline või granulaarne peaaegu puhtalt süsinikust ($\geq 97\%$) koosnev materjal [25–27]. Seda toodetakse peamiselt erinevate süsivesinike mittetäielikul põlemisel [26,27]. Ta koosneb nanosuuruses valdavalt sfäärilistest primaarsetest osakestest. Primaarsed osakesed on koondunud suuremateks kobarateks ning kuigi kobarad mõjutavad puistmaterjali omadusi, siis pinnaomadusi mõjutab kvaasigrafiitne mikrostruktuur, mis on tingitud primaarsete osakeste suurusest [27]. Suur hulk erinevaid süsiniktahmasid on kommertsiaalselt saadaval ja seda lisatakse erinevatele toodetele kosmeetikas, toiduainetööstuses, tintidele, kummidele jpt [25]. Põhiosa toodangust läheb aga lisandina autorehvidesse ja teistesse kummidesse [26]. Süsiniktahmu kasutatakse hea elektrijuhtivuse tõttu lisandina elektroodmaterjalides. [14,27].

1.2.3. Vulcan XC 72

Vulcan XC 72 (Cabot, USA) on väga väheste lisanditega süsiniktahm. On olemas kaks peamist toodet: Vulcan XC 72 ja Vulcan XC 72R. Esimene on müügil graanulitena, teine pulbrilisel kujul, kuid teistelt füüsikalistelt ja keemilistelt omadustelt on tegemist sama materjaliga [28,29]. Lázaro *et al.* karakteriseerisid Vulcanit väga põhjalikult nii lämmastikadsorptsiooni ja röntgendifraktomeetria (*X-ray diffraction*, XRD) meetoditega kui ka skaneeriva elektronmikroskoopiaga (*scanning electron microscopy*, SEM, joonis 1). Vulcani moodustavad 30-60 nm sfäärilised primaarosakesed, mis koosnevad mitmest väiksest grafiitsest osakesest. Grafiitseid osakesi moodustavad grafeenisarnased kihid vahekaugusega 0,35 kuni 0,38 nm. XRD kinnitas Vulcani amorfse ja grafiitse vahepealset (turbostratilis) struktuuri. Primaarsetest osakestest koosnevad kogumikud võivad olla erineva suuruse ja kujuga. Vulcanil on suhteliselt suur eripind ($218 \text{ m}^2/\text{g}$) ja kogupooriruumala ($0,41 \text{ cm}^3/\text{g}$). Vulcan on mesopoorne, kuid 30% selle kogupinnast moodustavad mikropoorid [14].



Joonis 1. SEM kujutised Vulcan XC 72R-ist [14].

1.3. Metallhüdriidid

Mõnede metallide ja sulamitega moodustab vesinik hüdriide, mis võimaldab mõõdukamatel tingimustel, s.t. madalamatel temperatuuridel ja rõhkudel tahkes faasis vesiniku salvestamist. Tahkes faasis vesiniku salvestamine on ohutum kui gaasilise või vedela vesiniku hoiustamine, sest ei hõlma kõrgrõhu ega ülimadalate temperatuuride kasutamist. Metallhüdriidel on suurem vesinikusalvestustihedus ($111 \text{ gH}_2/\text{L MgH}_2$ korral) kui gaasilisel ($39,4 \text{ gH}_2/\text{L}$ rõhk 700 bar, $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$) või vedelal vesinikul ($71 \text{ gH}_2/\text{L}$ rõhul 1 atm, $T = -252,9 \text{ }^\circ\text{C}$). Seetõttu on metallhüdriidid ohutum ja tõhusam meetod vesiniku salvestamiseks sõidukites [30,31].

Metall ja vesinik moodustavad kas α -faas või β -faas hüdriide. Ainult osa vesinikust on absorbeerunud α -faasis ja β -faasis on hüdriid täielikult moodustunud. Vesiniku salvestamine ja metalli võime oma vesinikku loovutada sõltub mitmetest parameetritest nagu pinnastruktuur, morfoloogia ja puhtus [30].

Optimaalne vesinikusalvestusmaterjal on suure mahutavusega massi- ja ruumalaühiku kohta, madala dehüdrogeenimise temperatuuri ja -rõhuga, madala moodustumis- ja lagunemisentalpiaga, pika tsükleeritavusega, kiire kineetikaga, stabiilne õhu ja niiskuse käes, madalate kuludega seoses taaskasutamise ja infrastruktuuri loomega ning ohutu. Seetõttu on väga huvipakkuvad olnud kergmetallid nagu Li, Be, Na, Mg, B ja Al, mis moodustavad palju erinevaid metall-vesinik ühendeid. Samuti on neil kõrge vesinik/metalli aatomite suhe. Raskemaid metalle võidakse vähesel määral lisada katalüsaatoritena või materjali omaduste muutmiseks [30].

Kuigi liitiumhüdriid (LiH) on kõige kergem ja suurima energiatihedusega hüdriid ning kirjanduses on kirjeldatud ka pöörduvat reaktsiooni, siis on LiH liialt stabiilne ühend praktilisteks rakendusteks vesiniku salvestamiseks [32]. Kõikidest pöörduvatest metallhüdriididest, mis on sobilikud vesiniku salvestamiseks, on magneesiumhüdriidil (MgH_2) suurim energiatihedus ($9 \text{ MJ/kg}_{\text{Mg}}$). Vesinik moodustab 7,7 massi% materjalist ja magneesiumi madal hind teeb sellest perspektiivika kandidaadi salvestusmaterjaliks [30]. Nõrk Mg-H side tagab hea tsükleeritavuse, s.t. korratava võime teostada palju hüdrogeenimise ja dehüdrogeenimise tsükleid, ilma et materjal kaotaks võimet salvestada H_2 -te [1,30].

MgH_2 peamised puudused vesinikku salvestusmaterjalina on vesiniku vabanemine kõrgel temperatuuril, aeglane dehüdrogeenimise kineetika ja tundlikkus õhu suhtes. MgH_2 termodünaamiline stabiilsus põhjustab kõrget vesiniku eraldumise temperatuuri ja desorptsioonientalpiat, mis on liiga kõrged praktilisteks rakendusteks [30].

1.4. Komplekshüdriidid

Teine madala tihedusega salvestusmaterjalide klass on komplekshüdriidid [30]. Komplekshüdriidid on metallisoolad, kus vesinik on seotud peamiselt kovalentselt aniooniga [33]. Magneesiumist on kergemad kompleksimoodustajad vaid Na, Li ja Be. Kõige suurem vesiniku massiprotsent (18%) on saavutatav LiBH_4 korral. Kineetilised ja termodünaamilised piirangud muudavad LiBH_4 kasutamise vesiniku salvestamiseks aga keeruliseks [30].

Peamiselt on uuritud alanaate $[\text{AlH}_4]^-$, amiide $[\text{NH}_2]^-$ ja borohüdriide $[\text{BH}_4]^-$. Just alanaadid ja borohüdriidid pakuvad eriti huvi, sest nad on väikese tihedusega ning vesinikaatomeid on metalliaatomi kohta palju. Borohüdriidid on stabiilsed ja lagunevad ainult kõrgendatud temperatuuridel. Alanaadid on väga suure vesiniku mahutavusega, kuid lagunevad dehüdrogeenimisel mitmes astmes [20,30]. Komplekshüdriidid võivad aga näiteks

katalüsaatorite kasutamisel või nanoosakesteks viimisel olla realistlikud kandidaadid kasutamiseks autodes [1].

Teoreetiselt maksimaalset ja pööratavat H_2 gravimeetrilist sisaldust alanaatides peetakse suhteliselt kõrgeks ning enamikel ületab või on vähemalt võrdne teoreetilise H_2 sisaldusega MgH_2 -s. Peamiselt on uuritud $NaAlH_4$, $LiAlH_4$, $Mg(AlH_4)_2$ ja $Ca(AlH_4)_2$. $Mg(AlH_4)_2$ ja $Ca(AlH_4)_2$ jäävad vesinikusalvestusomadustelt teistele alla ja $LiAlH_4$ lagunemine on sisuliselt pöördumatu, sest seda on võimalik teha vaid materjali süsteemist välja võttes ja mehaaniliselt töödeldes [1]. $NaAlH_4$ on tugevaim kandidaat rakendusteks autodes oma kombineeritud sobilike termodünaamiliste, kineetiliste jt omaduste poolest ning on ainus alanaat, mida saaks süsteemi sees laadida [34].

Amiididel moodustab vesinik kuni 5,5 massi% ja 40 g_{H_2}/L materjalist. Vesiniku eraldumine ja materjali regenereerumine toimub temperatuurivahemikus 150-200 °C ja regenereerumiseks vajalik rõhk peab olema vähemalt 100 bar [35]. Kuigi amiidide reaktsioonikineetika ja vesinikusisaldus on piiripealne, siis praktilisteks rakendusteks on tal piiratud mahutavus [34], ebapiisav kineetika, mis halveneb tsükleerimisel, ja soovimatu ning vesiniku eraldumisega konkureeriv ammoniaagi teke [34,35], mis võib potentsiaalselt hävitada PEM-kütuseelemendi membraani [1].

Borohüdriididel on kõige suuremad vesiniku gravimeetrilised sisaldused. Siiski on neile omane aeglane kineetika, soovimatu diboraani teke [34] ja kõrge reaktsioonitemperatuur [36], millele lisandub eksotermilise reaktsiooniga kaasnevad jääksoojuse haldamise probleem [34,35]. Palju on uuritud naatriumborohüdriidi ($NaBH_4$), mis on kuivas õhus stabiilne ja on kergemini käsitsetav kui teised vesinikku salvestavad materjalid. Liu *et al.* on uurinud vesiniku katalüütilist tootmist $NaBH_4$ lahusest reaktsioonil veega. Selle eelisteks on, et need lahused ei ole süttivad, reaktsiooniproduktid on keskkonnasõbralikud, vesiniku eraldumise kiirus on kergesti kontrollitav, reaktsiooniprodukti $NaBO_2$ -te on võimalik mehaaniliselt töötlemisel väljaspool süsteemi taaskasutada $NaBH_4$ taastootmiseks ja vesinik eraldub isegi madalatel temperatuuridel (15-60 °C). $NaBH_4$ hüdrolüüsist vabanev teoreetiline vesiniku hulk on 10,8 massi% ja pool vesinikust tuleb H_2O -st. Siiski on ka sellel lahendusel mitmeid probleeme nagu katalüsaatori vastupidavus, lahusest tekkiva udu eemaldamine, eksotermilisel reaktsioonil eralduva soojuse eemaldamine, pöördumatu reaktsioon jpm [37,38].

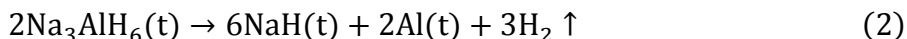
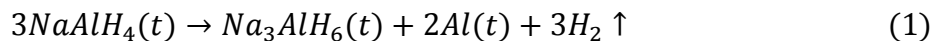
Veel ühe kompleksühüdrüidina võib välja tuua magneesiumraudheksahüdriidi (Mg_2FeH_6). Magneesiumi ja raua paagutamisel 500 °C juures ning 60 bar H_2 rõhu all

sünteesitakse Mg_2FeH_6 . Materjal sünteesiti hüpoteesi põhjal et tema hüdrogeenimise ja dehüdrogeenimise temperatuurid võiksid olla madalamad kui MgH_2 -l tänu Fe potentsiaalsele katalüütilisele efektile. Siiski jäi nanostruktuurse Mg_2FeH_6 vesinikumahutavus väiksemaks nanostruktuursest MgH_2 -st ja dehüdrogeenimise temperatuur ei ole madalam katalüsaatoriga MgH_2 dehüdrogeenimisest. Jääkraud on aga raskesti eemaldatav ballast ja kineetika on materjalil aeglane. Ainsaks olulisemaks eeliseks jäigi materjali lihtne süntees [1].

1.4.1. Naatriumalanaat (NaAlH_4)

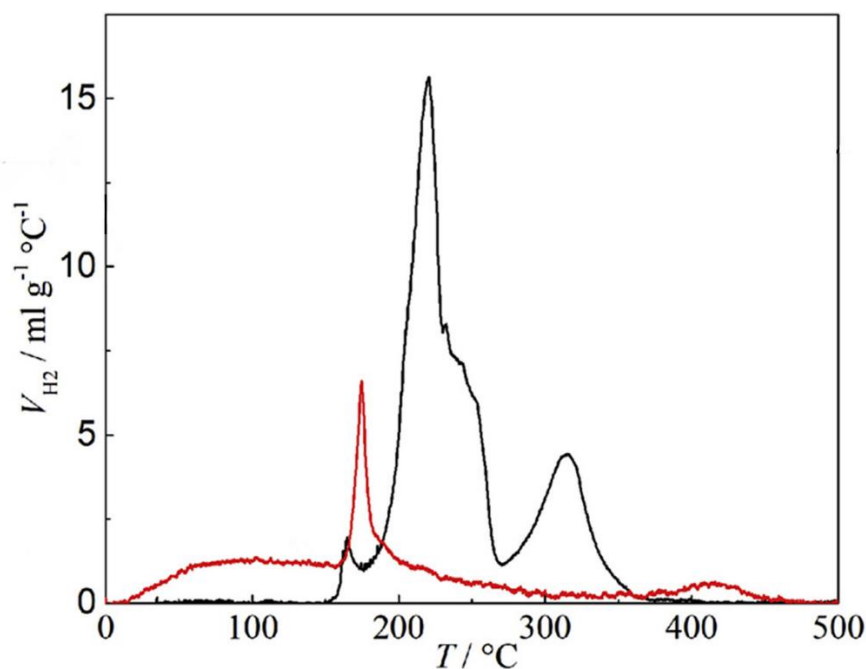
Naatriumalanaati (NaAlH_4) on ulatuslikult uuritud madala tihedusega materjalina, mida kasutada vesiniku salvestamiseks, kui avastati, et siirdemetallidega dopeerimine vähendab märkimisväärselt materjali termilist stabiilsust. Kuigi NaH ja Al -faaside hüdrogeenimine tahkes olekus tagasi NaAlH_4 on võimalik, eriti Ti -sisaldavate katalüsaatorite juuresolekul, siis täielikku rehüdrogeenimist on raske saavutada. See viib aegsasti salvestusvõime halvenemiseni hüdrogeenimise/dehüdrogeenimise tsüklite rakendamisel. Probleemi põhjuseks on kas asjaolu, et NaH ja Al omavahelist difusiooni takistab Al kogunemine suuremateks mikromeetri skaalas osakesteks, või alumiiniumipõhiste kõrvalproduktide (Ti-Al , Fe-Al sulamid) teke pikaajalisel vesinikuga tsükleerimisel. Tsükleeritud materjali osakeste peenemaks jahvatamine aitab kaasa algse NaAlH_4 taastamisele laguproduktide hüdrogeenimisel. Siiski on lahendus vaid ajutine, sest uued alumiiniumi terad hakkavad taas paratamatult tsükleerimisel agregeeruma. Seetõttu on NaAlH_4 vesiniku salvestamise omaduste parandamiseks tarvilik uute meetodite kasutusele võtmine [16].

NaAlH_4 on suhteliselt kõrge vesinikusisaldusega (7,4 massi%). Ta koosneb levinud keemilistest elementidest, mille ühendid on laialdaselt levinud Maal ja see on heade vesiniku salvestusomadustega. NaAlH_4 laguneb kolmeetapilise reaktsiooni tulemusel:



Kaks esimest lagunemise etappi on pööratavad ja vabastavad 5,6 massi%, s.t. 75% kogu H_2 -st. Esimene lagunemise etapp algab ligikaudu 180°C juures, teine algab kõrgmeal temperatuuril, kuid vesiniku eraldumise piik langeb esimesega kokku ja on eristamatu (joonis

2). Praktikas on NaAlH_4 lagunemine allpool sulamistemperatuuri ($183\text{ }^\circ\text{C}$) takistatud aeglase H_2 difusiooni tõttu tahkes faasis. Viimane pöördumatu lagunemise etapp algab $275\text{ }^\circ\text{C}$ juures, aga toimub valdavalt $>300\text{ }^\circ\text{C}$ [20]. Esimese kahe etapi pööratavust hakkab takistama aga Al kogunemine eraldi metallilisse faasi. Seega on ka vesiniku salvestamine NaAlH_4 regenereerimise tõttu takistatud Na ja Al ruumilise eraldatuse tõttu [20].



Joonis 2. Vesiniku eraldumise profiil ühtlasel kuumutamisel ($2\text{ }^\circ\text{C/min}$) NaAlH_4 puistematerjalist (must) ja süsiniku poorides nanolõksustatud NaAlH_4 (punane) [20].

Metallhüdriidide osakeste suuruseid vähendatakse harilikult kuulveskis jahvatamisel, NaAlH_4 soovitatavalt titaanipõhiste katalüsaatorite juuresolekul. Siiski on selle meetodiga osakeste suurust raske kontrollida ning kõige väiksemad osakesed on tüüpiliselt 150-200 nm. Seetõttu on vaja teist ettevalmistusmeetodit uurimaks osakesi, mis on väiksemad kui 150 nm. Nanoosakesi harilikult sünteesitakse metalse lähteaine sadestamisel kandmaterjalile heterogeense katalüüsi teel. Vesinikusalvestamisel on see parandanud H_2 eraldumise kiirust nii NaAlH_4 , NH_3BH_3 kui ka LiBH_4 puhul [19].

Korrastatud mesopoorse ränidioksiidiga on näidatud, et piirates NaAlH_4 ruumiliselt kandmaterjali poorides, saavutatakse dehüdrogeenimine madalamatel temperatuuridel ja kiiremini. Lisaks saavutatakse ilma katalüsaatori juuresolekuta NaAlH_4 dehüdrogeenitud nanoosakeste ja -faaside süsteemi rehüdrogeenimine palju leebematel tingimustel, s.t. eelkõige madalamatel temperatuuridel ja rõhkudel [16].

Süsiniku kasutamisest on tehtud mitmeid tähelepanekuid seoses vesiniku sorptsiooniga NaAlH_4 -s. Esiteks muutub vesiniku vabanemise profiil (joonis 2), s.t. kaks esimest NaAlH_4 lagunemise astet toimuvad üheaegselt ning vesiniku eraldumise temperatuuri langemine on tõenäoliselt seotud tahke faasi difusiooni kauguste lühenemise ja/või eripinna suurenemisega väiksema suurusega osakeste puhul [18].

Kõige väiksemad osakesed vabastavad H_2 kõige madalamatel temperatuuridel. Seda seostatakse struktuuriefektiga, sest näiliselt jättis NaAlH_4 kõik lagunemise vaheetapid vahele ja tekkis vaid kristalne Al faas. Väga suur NaH hajutatus selgitaks lagunemist madalamatel temperatuuridel ning kitsas temperatuurivahemikus vesiniku vabanemise piigi puudumist [18].

Viimaks parandab nanopoorseesse süsinikku lõksustamine oluliselt NaAlH_4 rehüdrogeenimise võimet, kuna takistab edukalt väga mobiilse Al faasi liikumist. Ühtlasi on kõige väiksematesse pooridesse lõksustatud osakestel suur termodünaamiliste omaduste muutus. Nimelt ei moodustunud hüdrogeenimisel ega dehüdrogeenimisel Na_3AlH_6 faas, mis on muidu omane NaAlH_4 puistmaterjali hüdrogeenimisel ja dehüdrogeenimisel [18]. Nielsen *et al* leidsid, et pooride suurus on vähem tähtsam, kui kandematerjali enda katalüütiline mõju [39], kuid seda väidet ei toeta teised autorid [16,18,19].

Balde *et al.* leidsid, et H_2 eraldumine süsiniknanofiibriliselt kandematerjalilt sõltus tugevalt NaAlH_4 osakese suurusest ning paranes osakese suuruse vähenemisel. 1-10 mikromeetri suurused osakesed käituvad veel puistmaterjalina, kuid vähendades osakese suurust juba 30 nanomeetrile, saadi tulemusi, mis sarnanesid Ti-katalüsaatori kasutamisele. Nanoosakeste kujul NaAlH_4 omas pärast vesiniku eraldumist võimet salvestada vesiniku suhteliselt madalamatel rõhkudel (alates 20 bar). See viiks ohutumate, ökonoomsemate ja kergekaalulisemate hoiustusmeetodite kasutusele võtmiseni [19].

Varasemalt on Tartu Ülikoolis uuritud mikropoorse RP-20 (lisa A) süsinikkandematerjali sobivust [20]. Nimetatud töös leiti, et kuigi lõksustamine toimis, siis liialt väikesed poorid piirasid reaalselt nanolõksustatud NaAlH_4 osakaalu. Kõik üle 20 massi% komposiidid olid madaltemperatuurse H_2 eraldumiseta väga sarnased puistmaterjalile. Eelnevalt on tõestatud, et NaAlH_4 nanoosakeste ruumiline piiramine, s.t. lõksustamine süsiniku pooridesse langetab vesiniku eraldumise ja sidumise temperatuuri ning parandab materjali tsükleeritavust [16,18–20].

1.5. Meetodid

1.5.1. Sünteesimeetod: sissesulamine

Vesiniku salvestamiseks on tarvilik, et salvestusmaterjal oleks maksimaalses koguses materjali poorides. Nõnda avaldab kandematerjali mass võimalikult vähe kahjulikku mõju vesiniku massiprotsendilisele sisaldusele komposiidis [40]. Materjali pooridesse saamiseks on kasutatud nii lahusest sadestamist [20] kui ka sissesulutamist [41] ning just viimane pakub paremat pooride täituvust. Tekkivate nanoosakeste suuruse määravad materjali pooride suurused, eeldusel et kogu materjal lõksustatakse poorides. Selleks, et sissesulamine oleks edukas, on tarvilik, et ei toimuks reaktsiooni aktiivse faasi ja kandematerjali vahel ega kandematerjali muutust termilisel töötlemisel, oleks hea märgumine ja madal sulafaasi viskoossus ning soovitatavalt aktiivse faasi madal sulamispunkt ja aururõhk [40].

1.5.2. Materjali karakteriseerimine

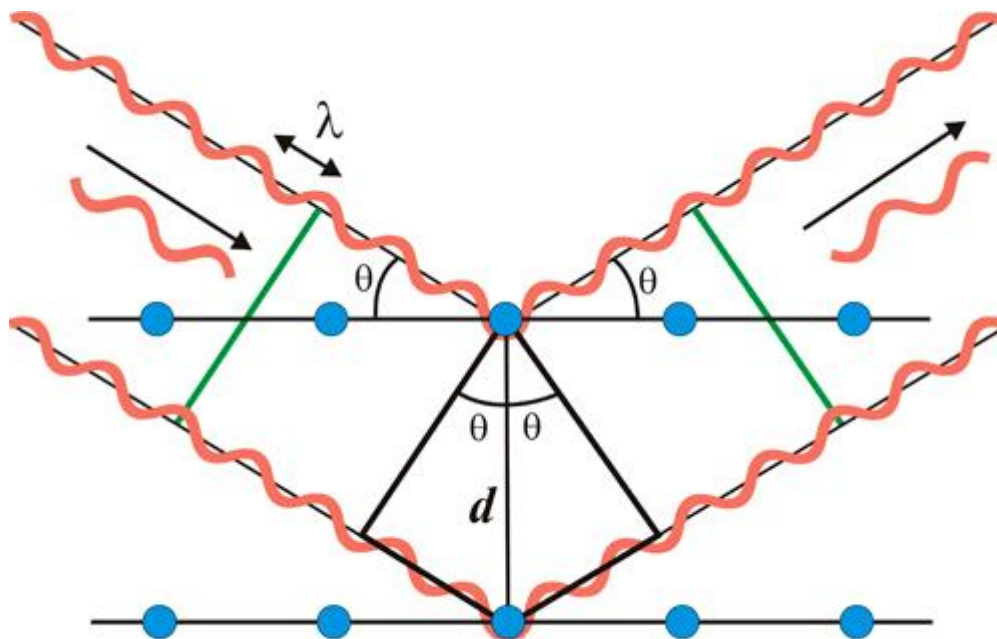
1.5.2.1. Röntgendifraktomeetria (XRD)

Röntgendifraktomeetriat (*X-ray diffraction*, XRD) kasutatakse põhiliselt kristallide ja kristalliliste ainete uurimiseks ja selle abil saab täpselt määrata kristallvõre parameetreid [42] ning hinnata kristalliitide suurust [43]. Röntgenkiirguse lainepikkus on kristallstruktuuris olevate aatomite vahekauguste suurusjärgus ja lainete interaktsioon kristallvõre perioodilise struktuuriga tekitab difraktsiooniefekte [44,45]. Kristallilistele materjalidele on iseloomulik kindel keemiline koostis ja aatomite kolmedimensionaalne asetus nende struktuuris. Väikseim üksus, mis sisaldab kõiki antud materjalile iseloomulikke keemilist ja struktuurset infot, nimetatakse ühikrakuks. Makroskoopiline kristall koosneb korrastatud ühikrakkudest. Mitme mikroniline kristall võib koosneda miljarditest ühikrakkudest, seega on kristallidele iseloomulik kaugkorrastatus [45].

Kristallvõres olevatele aatomitele langeva monokromaatse röntgenkiirguse hajumisest tekib interferents. Konstruktiivse interferentsi tulemusel kiirte intensiivsused liituvad ning destruktivse interferentsi tulemusel kiired tühistavad teineteist, mis kokku registreeritakse detektori abiga difraktogrammil difraktsioonimaksimumide ehk refleksidena [42]. Refleksi tekkeks vajalikke tingimusi kirjeldab Braggi seadus:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta), \quad (4)$$

kus n on täisarv, λ on pealelangeva röntgenkiirguse lainepikkus, d on aatomtasandite vaheline kaugus ja θ on nurk pealelangeva kiirguse ja aatomtasandi vahel (joonis 3) [45].



Joonis 3. Röntgenkiirte difraktsioon kristallis [46].

Nurka θ nimetatakse ka Braggi nurgaks ja tema kahekordset väärtust 2θ difraktsiooninurgaks [42]. Difraktogrammidel on näha igasugused kõrvalekalded „ideaalsest“ (lõpmatult perioodiliselt korrastatud) kristallist. Väike kristallisuurus, võõras aatom kristallstruktuuris (nt tardlahustes), sisepinged jmt muudavad difraktsioonipilti [45].

1.5.2.2. AutoChem 2950 HP (Micromeritics, USA) tööpõhimõte

Kemosorptsiooni analüsaator AutoChem 2950 HP (lisa B) kasutab gaaside soojusjuhtivuse detektorit gaaside kontsentratsioonide määramiseks. Selleks kasutatakse kandegaasi, mille soojusjuhtivus on tunduvalt erinev määratava gaasi soojusjuhtivusest. Seadmesse sisestatud temperatuuriprogrammi alusel on võimalik mõõta vesiniku eraldumist ühtlasel kuumutamisel [47]. Lähtudes määratava gaasi soojusjuhtivusest (H_2 , 186,9 mW/(m·K) 300 K juures) on sobilik kandegaas N_2 (soojusjuhtivus 26 mW/(m·K) 300 K juures) [48].

2. Eksperimentaalne osa

2.1. Kasutatavad materjalid

NaAlH₄/Vulcan XC 72 komposiidi sünteesiks kasutatav kommertsiaalne NaAlH₄ (90%, Sigma-Aldrich) oli eelnevalt ümberkristallimise meetodiga puhastatud. Selleks lahustati NaAlH₄ tetrahüdrofuraanis (THF, anhüdriidne, $\geq 99.9\%$, Sigma-Aldrich) ning filtreeriti läbi klaasfiibrist filtri (GF/B, Whatman) lisandite eemaldamiseks. Filtreeritud lahusest vaakumaurutati (1 mbar, 23 °C) solvent välja ning saadi kristalne puhas NaAlH₄, mida kasutati edaspidiste sünteeside lähtematerjalina. Kasutatava kommertsiaalse Vulcan XC 72 (Cabot, USA) süsinikusisaldus oli ~99%, mida kinnitati röntgenfluorestsentspektromeetriaga (*X-ray fluorescence spectrometry*, XRF, lisa C).

Sünteesimiseks meisterdati autoklaavi sisse tööstuslikust alumiiniumfooliumist (paksus 66 µm) proovihoidja. Fooliumi puhastamiseks tootmisel kasutatavatest määrdeõlidest kasutati atsetooni ($\geq 99,5\%$, Sigma-Aldrich). Proove käsitseti argooniga (Ar, 6.0, AGA) täidetud kuivkapis (MBraun LABmaster sp, Saksamaa). Seal sees oli väga madal veeauru (H₂O <0,1 ppm) ja hapniku (O₂ <0,1 ppm) kontsentratsioon. Sissesulutamise süntees teostati vesiniku (H₂, 6.0, AGA) kõrgrõhu all ja AutoChemi mõõtmised teostati lämmastiku (N₂, 6.0, AGA) voolu all.

2.2. Komposiidi sünteesi ettevalmistus

Esmalt lõigati kääridega alumiiniumfooliumist välja autoklaavi jaoks sobilik proovihoidja. Proovi ei kantud otse autoklaavi, sest alanaadi lagunemisel sadeneb välja metalne Al ja tulenevalt puhtuse, turvalisuse ja reaktsioonisaagise aspektist on igasugune interaktsioon proovihoidja või autoklaavi ning proovi vahel soovimatu. Foolium lõigati välja ristkülikukujuliselt mõõtmelt ligikaudu 10,5 x 3,5 cm ning ühel lühema serva keskel oli väike “kõrv” mõõtmetega 1 x 2 cm. Kõrva eesmärk on võimaldada mugav proovi sisestamine ja eemaldamine autoklaavist. Fooliumit puhastati atsetooniga. Foolium rulliti ümber klaasleetri ja alumine ots suleti, moodustamaks silindriline proovihoidja (lisa **DError! Reference source not found.**). Veenduti, et proov sobib autoklaavi kambrisse.

Vältimaks NaAlH₄-ja reageerimist O₂ ning H₂O-ga [49] teostati sünteesi ettevalmistus ning kogu edaspidine proovide käitlus Ar-ga täidetud kuivkapis. Kuivkapis kaaluti proovihoidja analüütilisel kaalul (Mettler Toledo AB204-S/PH, USA). Seejärel kaaluti samal

kaalul kaalumisalusega välja tahke ja ümberkristallimisega puhastatud NaAlH_4 ning tahke mesopoorne süsiniktahm Vulcan XC 72. NaAlH_4 on puhtal kujul valge tahke kristalne aine ning Vulcan moodustab väikseid sfäärilisi graanuleid. Ühel sünteesimisel valmistati 0,8 g kuni 1 g komposiiti. Kokku valmistati kolme NaAlH_4 massiprotsendiga komposiiti: 20%, 30%, 40%. Valitud massiprotsendid tulenesid sellest, et 45% juures peaks Vulcani poorid olema maksimaalselt täidetud (lisa E, lisa F).

NaAlH_4 ja Vulcani osakeste omavaheline ühtlane jaotus tagati põhjaliku uhmerdamisega.

2.3. Komposiidi süntees

Proovihoidja sisestati ettevaatlikult autoklaavi, mis omakorda ühendati metalltihendiga hermeetiliselt kraanisüsteemi külge. Seejärel transporditi kraanisüsteemiga hermeetiliselt suletud autoklaavi proovihoidja gaasisorptsiooni Sievert-tüüpi seadme PCT Pro (Setaram Instrumentation, Prantsusmaa) juurde ja kinnitati hermeetiliselt selle külge. Seejärel sisestati autoklaavil selleks ettenähtud avade kaudu termopaar, ümber autoklaavi asetati kütteelement, ning kogu seadmestikule pandi ümber soojust isoleeriv kate. Järk-järguliselt ja ettevaatlikult langetati rõhku proovil ning lõpuks vakumeeriti proov alla 1 mbar selleks, et saada lahti Ar-st ja teistest jääkgaasidest. Seejärel tõsteti järk-järguliselt vesiniku rõhku proovil. Protsessi astmelisus on tingitud asjaolust, et liiga suurte rõhumuutustel võib proov autoklaavis laiali minna ning paiskuda seadmesse. Esialgu tõsteti vesiniku rõhk 40 baarini. Sellise rõhu alla jäeti seade vähemalt üheks ööks, et veenduda lekete puudumises. Järgmisel etapil tõsteti rõhku 170 baarini. Seejärel tõsteti temperatuuri 180 °C-ni, mis põhjustas rõhu tõusmise 180 baarini. Temperatuuri tõstmise eesmärgiks oli NaAlH_4 sissesulatatamine (vt 1.4.1., 1.5.1.). NaAlH_4 sulamisel siseneb see paremini pooridesse, mis tagab NaAlH_4 parema lõksustatuse süsinikmaterjalis. Proovi hoiti 180 °C ja 180 baari juures üle 2 tunni, misjärel temperatuur langetati 140 °C-ni ja hoiti 140 °C juures üle 2 tunni. Seejärel langetati temperatuur välistingimustele ja hoiti vesiniku kõrgrõhu all vähemalt 2 ööpäeva. Selle etapi eesmärk oli võimaldada alanaadi regenereerumist vesiniku keskkonnas. See etapp on vajalik, kuna sissesulatatamisel võis osa materjalist laguneda (vt 1.4.1.).

Proovi eemaldamiseks rõhk langetati järk-järguliselt ning proovikamber vakumeeriti. Seejärel lasti sisse kerge He ülerõhk ja kraan suleti. Inertgaasi ülerõhk võimaldab süsteemi kergemini avada ja lekete korral tagab see, et lühiajalise transpordi ajal ei tungi väline atmosfäär proovikambrisse sisse. Kraanisüsteem transporditi kuivkappi, kus süsteem avati.

2.4. H₂ eraldumise karakteriseerimine

H₂ eraldumise mõõtmiseks kasutati kemisorptsiooni analüsaatorit AutoChem 2950 HP (Micromeritics, USA, 0.). Kalibreerimisgraafikud olid eelnevalt koostatud eri koguste H₂ süstimisega 50 ml/min N₂ voolu selleks, et teisendada gaaside kontsentratsiooni muutusest põhjustatud soojusjuhtivuse väärtuse muutus eraldunud H₂ kvantitatiivseks väärtuseks. Kääridega lõigati tükk eksikaatoris hoitavat kvartsvatti, mida käsitleti kummikinnastega. Kvartsvatt sisestati AutoChemi proovihoidjasse, takistamaks proovi sattumist analüsaatorisse. Proovihoidja toimetati koos vajalike lisatarvikutega kuivkappi.

Vahemikus 10-30 mg sissesulatatud proovi kaaluti kemisorptsiooni analüsaatori proovihoidjasse. Proovihoidja suleti parafilmiga, minimeerimaks õhu ja veeauru ligipääsu proovile. Proov toimetati võimalikult ruttu analüsaatorisse, kus lasti peale Ar vool 10 mL/min. Seejärel käivitati mõõtmine, kus esmalt jahutati proov vedela lämmastiku abiga 0 °C-ni. Proovi hoiti 2 tundi 0 °C juures N₂ voolus, et saavutada baasjoon. Seejärel tõsteti temperatuuri 2 °C/min kuni 600 °C-ni ning hoiti 2 tundi 600 °C juures signaali stabiliseerumiseks. Soojusjuhtivuse muutusest tulenev signaal mõõdeti alates 0 °C juures hoidmisest kuni 600 °C juures hoidmise lõpuni, selleks et arvutada eraldunud vesiniku kogus. Mõõtmine teostati N₂ 50 ml/min voolu all. Peale 600 °C juures hoidmist temperatuur alandati välistemperatuurini ja fikseeriti mõõtmisjärgne proovimass.

2.5. Komposiidi karakteriseerimine XRD-ga

Sissesulatatud proovide ja Vulcan XC 72 kristalset faasilist koostist määrati röntgendifraktomeetriaga. Selleks mõõdeti hermeetiliselt suletud kupliga proovihoidjas pulberproove difraktomeetriga D8 Advance (Brukeri, USA). Mõõtmiseks kasutati Ni-filtreeritud Cu K_α kiirgust ja LynxEye ribadetektorit. Mõõdeti difraktsiooni 2θ piirkonnas 13-80° ja sammuga 0,016°. Loendusaeg oli 875 sekundit punkti kohta. Saadud andmeid analüüsiti tarkvarapaketi Diffra Suite ja andmebaasi PDF4+ 2018. aasta väljalaset [50]. Kuna Vulcan ei ole õhu ja niiskuse suhtes tundlik, oli temaga võimalik mõõta nii kupliga kui ilma, et oleks võimalik arvestada kupli mõju.

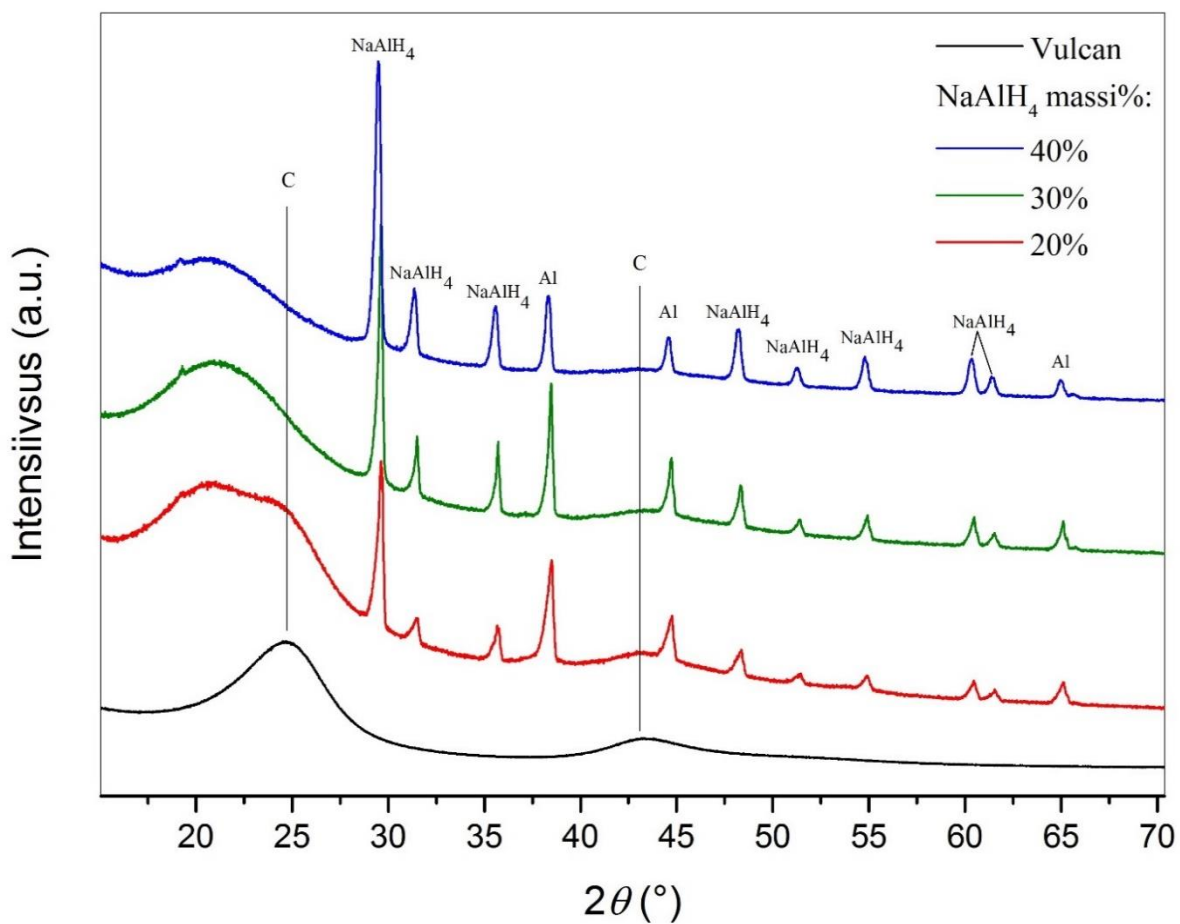
3. Tulemused ja analüüs

Kõikide mõõdetud andmete töötlemiseks ja analüüsiks kasutati tarkvara OriginPro 2015.

3.1. XRD

XRD analüüsist (joonis 4) järeldus, et kõikides proovides tuvastati vaid kaks kristalset faasi: alumiinium ja NaAlH_4 . Lisaks tuvastati kaks amorfse faasi refleksi, mis vastavad Vulcanile. Kristallidid on suurusega >50 nm, kuid proovi ettevalmistuse ja mõõtmise meetodika tõttu ei olnud mõõtmisandmete kvaliteet piisavalt hea, et kristalliitide suurust täpselt määrata. Na_3AlH_6 ja NaH kristalsete faaside puudumine toetab varasemalt kirjeldatud nähtust [18,19], kus NaAlH_4 lagunemine materjali poorides ja pinnal toimub alandatud temperatuuril (alla 2 nm pooride puhul isegi toatemperatuuril), ning kus NaAlH_4 lagunemisest mikropoorides tekkinud jääkproduktide osakesed on XRD meetodiga detekteerimiseks liiga väikesed või amorfseid. Lagunemist toatemperatuuril toetab ka Al ja NaAlH_4 osakaal mõõdetud proovides (tabel 1). NaAlH_4 massiprotsendi suurendamisel suurenes ka alles jäänud kristalse NaAlH_4 osakaal sulatamisjärgselt komposiitmaterjalis. See viitab asjaolule, et suurem osa alanaadist on suuremate teradena ja käituvad puistmaterjalina, seega ei lagune toatemperatuuri lähedastel tingimustel. Väiksema massiprotsendi juures on suurem osa NaAlH_4 Vulcani poorides ja/või pinnal kinnistunud väiksemate osakestena ning sellest tulenevalt lagunenu toatemperatuuri lähedastel tingimustel. On võimalik, et lagunemine toimus ka sulatamise ajal, kuid viimasel etapil hoiti komposiiti alanaadi regenereerimise eesmärgil 2 ööpäeva vesiniku kõrgrõhu all (170 bar). Kirjanduses (1.4.1.) on kirjeldatud aga, et regenereerimine peaks toimuma juba tunduvalt madalamatel rõhkudel.

Vulcani mõju XRD-le on näha kõikides proovides, mis osutab asjaolule, et Vulcan läbis termotöötamise suuremalt jaolt muutumatult. Allpool $25^\circ 2\theta$ langeb süsiniku refleks kokku niiskuskindla kupli mõjuga. Kuigi 30 ja 40 massi% proovide juures ei ole süsiniku refleks niivõrd hästi eristatav kuplist kui 20 massi% juures, siis kupliga ja kuplita Vulcani mõõtmisel saadi kätte kupli difraktogramm ning selle lahutamisel joonistub süsiniku refleks selgelt välja (lisa G).



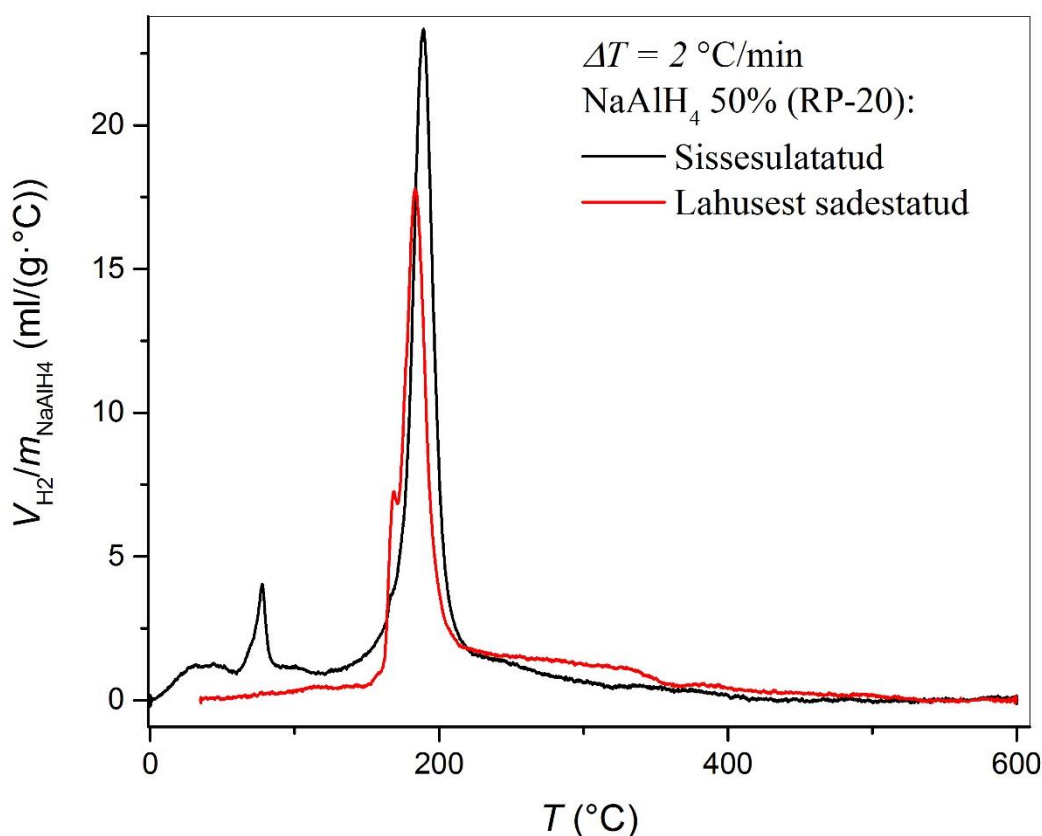
Joonis 4. NaAlH₄/Vulcan XC 72 sissesulatatud komposiitide ja puhta Vulcani difraktogrammide.

Tabel 1. XRD analüüsist saadud Al ja NaAlH₄ massiprotsendid tuvastatava kristallstruktuuriga materjalis.

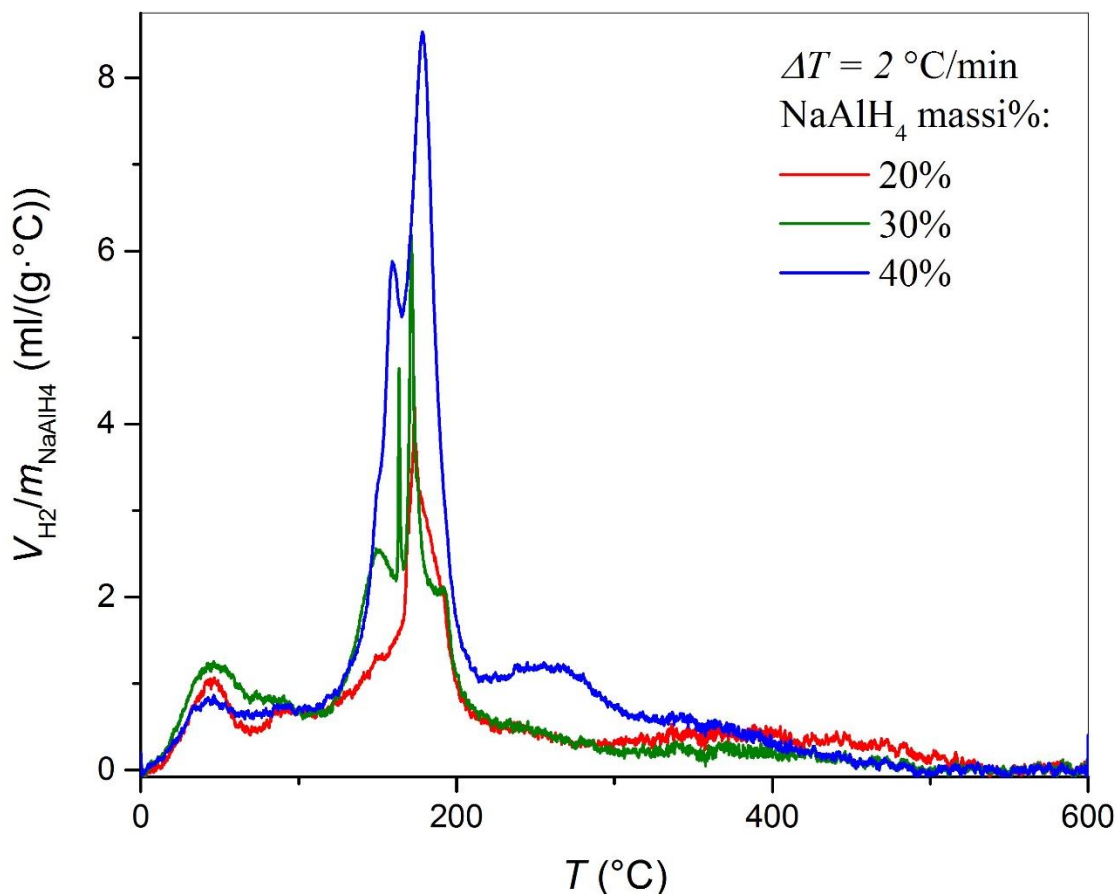
NaAlH ₄ massiprotsent proovis [%]	Al massiline osakaal [%]	NaAlH ₄ massiline osakaal [%]
20	34	66
30	31	69
40	19	81

3.2. H₂ eraldumine

RP-20 (NaAlH₄ massiprotsent komposiidis 50%) mõõtmise eesmärk oli valideerida sissesulatatamise meetodit, sest varasemalt oli Tartu Ülikooli keemia instituudis NaAlH₄ kantud süsiniku pooridesse lahusest sadestamise meetodil [20]. Mõõtmisel saadi vesinikusaagiseks 91%, mis on oluliselt parem lahusest sadestamisest (joonis 5), kus saagiseks oli 78,9%. Sissesulatatamisel on, erinevalt lahusest sadestamisel, täheldatav märkimisväärne vesiniku eraldumine kohe temperatuuri tõstmisega ja eriti vahemikus 60-85 °C. See osutab, et vähemalt osa materjalist on edukalt lõksustatud pooridesse nanoosakestena.



Joonis 5. NaAlH₄/RP-20 50% lahusest impregneeritud ja sissesulatatud komposiitide vesiniku eraldumise profiilid ühtlasel kuumutamisel 2 °C/min normeerituna NaAlH₄ massiga proovis [20].



Joonis 6. NaAlH₄/Vulcan XC 72 komposiitide vesiniku eraldumiste profiilid ühtlasel kuumutamisel 2 °C/min normeerituna NaAlH₄ massiga proovis.

Vulcaniga valmistatud komposiite (joonis 6) iseloomustas eelkõige madal vesinikusaagis (Tabel 2) Võrreldes RP-20ga on kadu märkimisväärne. Vesiniku eraldumine algab esmasest temperatuuri tõstmisest ning 90 °C juures oli Vulcaniga komposiitidel eraldunud ligikaudu 5-7% kogu teoreetilisest saagisest. RP-20l oli see väärtus 11,8%. Seega, kuigi RP-20ga komposiidil näib vesiniku eraldumise piik ~75 °C juures olevat märkimisväärselt olulisem, ühtlase jaotuse puudumisest hoolimata, siis NaAlH₄ massiga normeerimisel ei erine Vulcani-põhiste komposiitide saagis allpool sulamistemperatuuri (183 °C) drastiliselt RP-20st. Täiendavalt tuleb nentida, et suurte kadude tõttu, on Vulcani komposiidid ja RP-20 komposiit vahetult võrreldamatud, kuniks ei ole teada kadude täpne põhjus.

Tabel 2. H_2 saagised võrrelduna $NaAlH_4$ massiprotsendiga komposiidis.

$NaAlH_4$ massiprotsent [%]	Vesiniku kogusaagis [%]	0-90 °C eraldunud vesiniku hulk teoreetilisest maksimumist [%]	0-183 °C eraldunud vesiniku hulk teoreetilisest maksimumist [%]
20	35	5,0	18,5
30	37	7,2	24,8
40	60	5,2	38,5
50 (RP-20 sissesulatatud)	90,9	11,8	35,6

Enamik vesinikust eraldus puistmaterjalile vastaval temperatuuril 183 °C juures ja selles punktis eralduva vesiniku hulk oli võrdeline $NaAlH_4$ massiprotsendiga. Kuigi 45 massi% $NaAlH_4$ -ja lõppkomposiidis on Vulcani puhul teoreetiline kogus täielikuks pooride täitmiseks, siis isegi 20 massi% juures ei sula $NaAlH_4$ ainult Vulcani pooridesse. See tähendab, et suur osa materjalist jääb siiski suuremate kristallitidena komposiiti, ja neil on puistmaterjali omadused, nagu on difraktogrammidele (joonis 4) näha. Sellest johtub 30 massi% suurem efektiivsus H_2 eraldumiseks madalamatel temperatuuridel. Tähelepanuväärne on see, et kuigi enamus vesinikust Vulcani komposiitidel eraldub sulamispunkti lähedal, algas see siiski madalamal temperatuuril kui RP-20ga komposiidil (ca 120 °C juures) ja toimub ühtlasemalt ning suuremas temperatuurivahemikus.

3.3 Järeldused

Katsetulemustest ei saa järeldada, et $NaAlH_4$ /Vulcan XC 72 komposiit sobib vesiniku salvestamiseks, sest tõsiseks probleemiks on madal vesiniku kogusaagis. Kuna komposiite käsitleti ja hoiustati toatemperatuuril ning argoonikeskkonnas, kus on madal vesiniku osarõhk, siis võis see põhjustada nanoosakeselise $NaAlH_4$ lagunemist kohe peale sissesulatatamise sünteesi hoiustamise ajal. Reaalsuses on $NaAlH_4$ tasakaaluline rõhk toatemperatuuril võrdne 1 atm [51], mis tähendaks, et materjal kindlasti laguneb, kuid tahkes faasis on protsess kineetiliselt piiratud. Sellega seoses oleks vaja uurida antud komposiitmaterjalide võimet dehüdrogeenida/hüdrogeenida toatemperatuuri lähedastel temperatuuridel kõrgendatud H_2 rõhu keskkonnas. Kuna Vulcaniga komposiitidega sooritatud katsed on toonud vesiniku eraldumise temperatuuri suhtes häid tulemusi, siis tuleks madala

saagise põhjuseid ja mesopoorsete süsinike sobivust antud rakenduseks veel täiendavalt uurida. Selleks on kavas tulevikus teha H_2 kõrgrõhulisi dehüdrogeenimise/hüdrogeenimise tsükleid, millest saaks määrata antud komposiitmaterjalide tasakaalulise H_2 rõhu ja antud materjalide H_2 salvestamise võimekus tsükleerimisel.

Kokkuvõte

Antud töös uuriti naatriumalanaadi (NaAlH_4) ja mesopoorse süsiniktahma Vulcan XC 72 komposiitmaterjalide sobivust vesiniku salvestamiseks. Selleks kasutati sünteesil sissesulutamise meetodit, mida valideeriti sünteesides NaAlH_4 ja mikropoorse süsiniktahma RP-20 komposiiti sissesulutamise ning seda eelnevalt lahusest sadestamisega sünteesitud komposiidiga võrreldes. Lähtudes Vulcani poorsusest sünteesiti kolme NaAlH_4 massiprotsendiga komposiiti: 20%, 30% ja 40%. Saadud komposiite karakteriseeriti röntgendifraktomeetria (XRD) ja vesiniku eraldumise mõõtmisega ühtlasel kuumutamisel.

Tulemustest selgus, et saavutati NaAlH_4 lõksustamine nanoosakestena süsinikkandematerjalil, mis tagas eelkõige vesiniku eraldumise profiili muutumise. Vesinik hakkas komposiitmaterjalilt eralduma kohe temperatuuri tõstmisel. Sünteesitud komposiitide puhul osutus problemaatiliseks aga madal vesiniku kogusaagis. Lähtudes XRD tulemustest ja kirjandusest on alust arvata, et põhjus on NaAlH_4 lagunemises juba toatemperatuuril ja standardrõhul. Seetõttu oleks vaja uurida võimalust, et sünteesitud komposiitmaterjalid lagunevad standardtingimustel. Vesiniku toatemperatuurset eraldumist saaks tulevikus uurida antud materjalide H_2 kõrgrõhuliste dehüdrogeenimise/hüdrogeenimise tsüklite rakendamisel. Sellest saaks määrata antud komposiitmaterjali tasakaalulise H_2 rõhu. Täiendavalt saaks määrata antud materjalide vesiniku salvestamise võimekust ja mesopooridesse nanolõksustamise mõju materjali struktuurile tsükleerimisel.

Kasutatud kirjandus

- [1] R.A. Varin, T. Czujko, Z.S. Wronski, *Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage*, Springer US, Boston, MA, 2009. doi:10.1007/978-0-387-77712-2.
- [2] J.A. Turner, M.C. Williams, K. Rajeshwar, Hydrogen Economy based on Renewable Energy Sources, *Electrochem. Soc. Interface*. 13 (2004) 24–30.
- [3] J.M. Ogden, M.M. Steinbugler, T.G. Kreutz, A comparison of hydrogen, methanol and gasoline as fuels for fuel cell vehicles: implications for vehicle design and infrastructure development, *J. Power Sources*. 79 (1999) 143–168. doi:10.1016/S0378-7753(99)00057-9.
- [4] M.Z. Jacobson, W.G. Colella, D.M. Golden, Cleaning the air and improving health with hydrogen fuel-cell vehicles., *Science*. 308 (2005) 1901–5. doi:10.1126/science.1109157.
- [5] J.O. Bockris, Will lack of energy lead to the demise of high-technology countries in this century?, *Int. J. Hydrogen Energy*. 32 (2007) 153–158. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2006.08.025.
- [6] W.L. Kling, E. Pelgrum, B.C. Ummels, Integration of large-scale wind power and use of energy storage in the Netherlands' electricity supply, *IET Renew. Power Gener.* 2 (2008) 34–46. doi:10.1049/iet-rpg:20070056.
- [7] R. Mountain Institute, *Twenty Hydrogen Myths*, 2005. www.rmi.orgwww.rmi.organdsummarizedatwww.rmi.org/sitepages/art7516.php (accessed November 19, 2018).
- [8] A. Züttel, Hydrogen storage methods, *Naturwissenschaften*. 91 (2004) 157–172. doi:10.1007/s00114-004-0516-x.
- [9] E. Lust, Kütuseelemendid – quo vadis?, *Horisont*. (2006). http://vana.loodusajakiri.ee/horisont/artikkel643_624.html (accessed May 24, 2019).
- [10] B. Yildiz, M.S. Kazimi, Efficiency of hydrogen production systems using alternative nuclear energy technologies, *Int. J. Hydrogen Energy*. 31 (2006) 77–92. doi:10.1016/j.ijhydene.2005.02.009.

- [11] A.M. Abdalla, S. Hossain, O.B. Nisfindy, A.T. Azad, M. Dawood, A.K. Azad, Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with applications: A review, *Energy Convers. Manag.* 165 (2018) 602–627.
doi:10.1016/J.ENCONMAN.2018.03.088.
- [12] K. Hashimoto, H. Habazaki, M. Yamasaki, S. Meguro, T. Sasaki, H. Katagiri, T. Matsui, K. Fujimura, K. Izumiya, N. Kumagai, E. Akiyama, Advanced materials for global carbon dioxide recycling, *Mater. Sci. Eng. A.* 304–306 (2001) 88–96.
doi:10.1016/S0921-5093(00)01457-X.
- [13] G. Sandi, Hydrogen Storage and Its Limitations, *Electrochem. Soc. Interface.* 13 (2004) 40–44.
- [14] M.J. Lázaro, L. Calvillo, V. Celorrio, J.I. Pardo, L. Calvillo, V. Celorrio, J.I. Pardo, S. Perathoner, R. Moliner, Study and Application of Carbon Black Vulcan XC-72R in Polymeric Electrolyte Fuel Cells, in: I.J. Sanders, T.L. Peeten (Eds.), *Carbon Black Prod. Prop. Uses*, Nova Science Publishers, Inc., 2014.
- [15] E. Roduner, Size matters: why nanomaterials are different, *Chem. Soc. Rev.* 35 (2006) 583. doi:10.1039/b502142c.
- [16] S. Zheng, F. Fang, G. Zhou, G. Chen, L. Ouyang, M. Zhu, D. Sun, Hydrogen Storage Properties of Space-Confined NaAlH₄ Nanoparticles in Ordered Mesoporous Silica, *Chem. Mater.* 20 (2008) 3954–3958. doi:10.1021/cm8002063.
- [17] R. Palm, Karbiidset päritolu süsinikmaterjalide poori omaduste mõju uurimine metaani sorptsioonile, (magistritöö, Tartu Ülikool, 2014)
- [18] J. Gao, P. Adelhelm, M.H.W. Verkuijen, C. Rongeat, M. Herrich, P. Jan, M. Van Benthum, O. Gutfleisch, A.P.M. Kentgens, K.P. De Jong, P.E. De Jongh, Confinement of NaAlH₄ in Nanoporous Carbon: Impact on H₂ Release, Reversibility, and Thermodynamics, *Pure Appl. Chem.* 114 (2010) 4675–4682. doi:10.1021/jp910511g.
- [19] C.P. Baldé, B.P.C. Hereijgers, J.H. Bitter, K.P. de Jong, Sodium Alanate Nanoparticles – Linking Size to Hydrogen Storage Properties, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 6761–6765. doi:10.1021/ja710667v.
- [20] R. Palm, H. Kurig, J. Aruväli, E. Lust, NaAlH₄/microporous carbon composite materials for reversible hydrogen storage, *Microporous Mesoporous Mater.* 264 (2018)

- 8–12. doi:10.1016/J.MICROMESO.2017.12.027.
- [21] G.L. Hornyak, J.J. Moore, H.F. Tibbals, J. Dutta, *Fundamentals of Nanotechnology*, Taylor & Francis Group, Boca Raton, Florida, 2009.
 - [22] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska, Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603–619.
 - [23] R. Palm, I. Tallo, T. Romann, H. Kurig, Methane adsorption on specially designed TiC and Mo₂C derived carbons with different pore size and surface morphology, *Microporous Mesoporous Mater.* 218 (2015) 167–173. doi:10.1016/J.MICROMESO.2015.07.016.
 - [24] A.G. Slater, A.I. Cooper, Function-led design of new porous materials, *Porous Mater.* 348 (2015). doi:10.1126/science.aaa8075.
 - [25] W.R. Roy, The Environmental Fate of Representative Antistatic Agents and Components, in: *Handb. Antistatics*, Elsevier, 2016: pp. 421–431. doi:10.1016/B978-1-895198-95-9.50022-4.
 - [26] D. Borah, S. Satokawa, S. Kato, T. Kojima, Characterization of chemically modified carbon black for sorption application, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 3049–3056. doi:10.1016/J.APSUSC.2007.10.053.
 - [27] J. Panchompoo, L. Aldous, R.G. Compton, Size-effects in the chemical modification of carbon black nanoparticles with 4-nitroaniline, *New J. Chem.* 34 (2010) 2643. doi:10.1039/c0nj00400f.
 - [28] VULCAN ® XC-72 carbon black, n.d. www.fuelcellstore.com (accessed May 26, 2019).
 - [29] Cabot Corporation, Specialty Carbon Black - Vulcan XC72R, (2016).
 - [30] B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim, M. Hirscher, Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review, *Int. J. Hydrogen Energy.* 32 (2007) 1121–1140. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2006.11.022.
 - [31] E.W. Lemmon, M.O. McLinden, D.G. Friend, *Thermophysical Properties of Fluid*

- Systems, in: P.J. Linstrom, W.G. Mallard (Eds.), NIST Chem. WebBook, NIST Stand. Ref. Database, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, n.d. doi:<https://doi.org/10.18434/T4D303>.
- [32] J.J. Vajo, F. Mertens, C.C. Ahn, R.C. Bowman, B. Fultz, Altering Hydrogen Storage Properties by Hydride Destabilization through Alloy Formation: LiH and MgH₂ Destabilized with Si, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 13977–13983. doi:10.1021/jp040060h.
- [33] Z. Abidin, Single and Polystorage Technologies for Renewable-Based Hybrid Energy Systems, Polygeneration with Polystorage *Chem. Energy Hubs.* (2019) 77–131. doi:10.1016/B978-0-12-813306-4.00004-5.
- [34] S.-I. Orimo, Y. Nakamori, J.R. Eliseo, A. Züttel, C.M. Jensen, Complex Hydrides for Hydrogen Storage, (2007). doi:10.1021/cr0501846.
- [35] T. Ichikawa, Amides, Imides and Mixtures, in: *Handb. Hydrog. Storage*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2010: pp. 159–185. doi:10.1002/9783527629800.ch6.
- [36] H.W. Li, Y. Yan, S.I. Orimo, A. Züttel, C.M. Jensen, Recent progress in metal borohydrides for hydrogen storage, *Energies.* 4 (2011) 185–214. doi:10.3390/en4010185.
- [37] B.H. Liu, Z.P. Li, A review: Hydrogen generation from borohydride hydrolysis reaction, *J. Power Sources.* 187 (2009) 527–534. doi:10.1016/J.JPOWSOUR.2008.11.032.
- [38] C. Lang, Y. Jia, J. Liu, H. Wang, L. Ouyang, M. Zhu, X. Yao, NaBH₄ regeneration from NaBO₂ by high-energy ball milling and its plausible mechanism, *Int. J. Hydrogen Energy.* 42 (2017) 13127–13135. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2017.04.014.
- [39] T.K. Nielsen, P. Javadian, M. Polanski, F. Besenbacher, J. Bystrzycki, T.R. Jensen, Nanoconfined NaAlH₄ : Determination of Distinct Prolific Effects from Pore Size, Crystallite Size, and Surface Interactions, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 21046–21051. doi:10.1021/jp3049982.
- [40] P.E. de Jongh, P. Adelhelm, Nanoparticles and 3D Supported Nanomaterials, in: *Handb. Hydrog. Storage*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim,

- Germany, 2010: pp. 279–340. doi:10.1002/9783527629800.ch10.
- [41] P.E. De Jongh, R.W.P. Wagemans, T.M. Eggenhuisen, B.S. Dauvillier, P.B. Radstake, J.D. Meeldijk, J.W. Geus, K.P. De Jong, The Preparation of Carbon-Supported Magnesium Nanoparticles using Melt Infiltration, (n.d.). doi:10.1021/cm702205v.
 - [42] A. Robam, Niiske keskkonna proovikambri ehitus ja testimine XRD analüüsideks, (bakalaureusetöö, Tartu Ülikool, 2017)
 - [43] C.E. Kril, R. Birringer, Estimating grain-size distributions in nanocrystalline materials from X-ray diffraction profile analysis, *Philos. Mag. A.* 77 (1998) 621–640. doi:10.1080/01418619808224072.
 - [44] P.E.J. Flewitt, R.K. Wild, *Physical Methods for Materials Characterisation*, teine trükk, IOP Publishing Ltd, Bodmin, Cornwall, 2004. doi:10.1887/0750308087.
 - [45] H. Stanjek, W. Häusler, *Basics of X-ray Diffraction*, *Hyperfine Interact.* 154 (2004) 107–119.
 - [46] Crystallography. Scattering and diffraction. The Bragg's Law, (n.d.). http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_05_5-en.html (accessed May 27, 2019).
 - [47] AutoChem 2950 HP Extended Pressure Chemisorption Analyzer Technique Overview | Micromeritics, (n.d.). <https://www.micromeritics.com/Product-Showcase/AutoChem-2950-HP/AutoChem-2950-HP-Extended-Pressure-Chemisorption-Analyzer-Technique-Overview.aspx> (accessed May 27, 2019).
 - [48] Thermal Conductivity of Gases Chart | Engineers Edge | www.engineersedge.com, (n.d.). https://www.engineersedge.com/heat_transfer/thermal-conductivity-gases.htm (accessed May 27, 2019).
 - [49] SODIUM ALUMINUM HYDRIDE | CAMEO Chemicals | NOAA, (n.d.). <https://cameochemicals.noaa.gov/chemical/1470> (accessed May 27, 2019).
 - [50] ICDD (2017), PDF-4+ 2018 (andmebaas), International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA, USA, n.d. <http://www.icdd.com/index.php/how-to-cite-the-pdf/> (accessed May 30, 2019).
 - [51] M. Hirscher, *Handbook of hydrogen storage : new materials for future energy storage*,

Wiley-VCH Verlag & Co, 2010.

- [52] J. Jagiello, C. Ania, J.B. Parra, C. Cook, Dual gas analysis of microporous carbons using 2D-NLDFT heterogeneous surface model and combined adsorption data of N₂ and CO₂, *Carbon N. Y.* 91 (2015) 330–337. doi:10.1016/J.CARBON.2015.05.004.
- [53] U. Wietelmann, M. Felderhoff, P. Rittmeyer, Hydrides, in: *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2016: pp. 1–39. doi:10.1002/14356007.a13_199.pub2.

NaAlH₄/Carbon Black Composite Materials for Hydrogen Storage

Kenneth Tuul

The suitability of sodium alanate (NaAlH₄) and mesoporous carbon black Vulcan XC 72 composite materials for hydrogen storage was studied. Melt infiltration was used and the method was validated by synthesis of NaAlH₄ and microporous carbon black RP-20 and its comparison to NaAlH₄/RP-20 composites, that had been previously synthesised through solution impregnation. Taking into account the porosity of Vulcan three composites with different NaAlH₄ weight percentages were synthesised: 20%, 30% and 40%. The composites were characterised with X-ray diffractometry (XRD) and with measuring the hydrogen evolution during heat ramping.

Nanoconfinement of NaAlH₄ was achieved, which caused a change in the profile of hydrogen evolution. Hydrogen release was achieved already at ambient temperatures. However, the synthesised composites had the problem of low total hydrogen yield. Deriving from the XRD results and literature there is reason to believe, that the cause of the low hydrogen yield is the decomposition of NaAlH₄ at ambient temperature and standard pressure. For this reason, the possibility of the composite materials decomposing at standard conditions should be investigated. Hydrogen release at ambient temperatures could be investigated in the future by dehydrogenation/hydrogenation cycling under high H₂ pressure, determining the equilibrium hydrogen pressure for the synthesised materials. Additionally the materials' capacity for hydrogen storage and the effects of nanoconfinement to the materials' structure over several cycles could be determined.

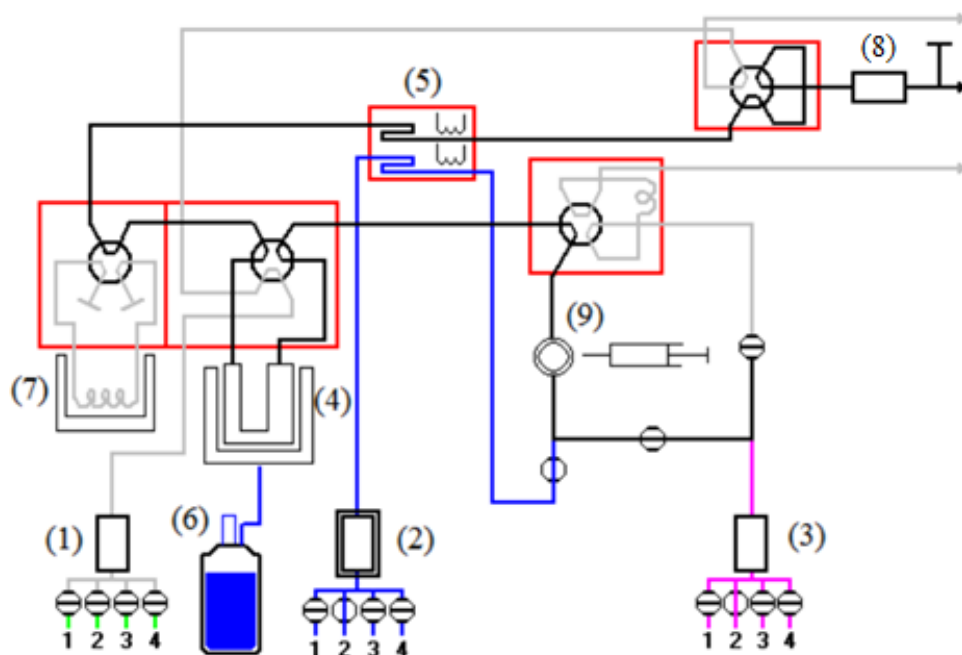
Tänu sõnad

Olen äärmiselt tänulik oma juhendajale, Rasmus Palmile, väga asjaliku ja kannatliku juhendamise eest. Samuti ei oleks töö saanud teoks ilma tema tehtud NaAlH_4 ümberkristallimiseta, gaasiadsorptsiooni mõõtmisteta, lahusest sadestamisega valmistatud komposiidideta ning nendega teostatud mõõtmisteta ja AutoChemi kalibratsioonita. Tänan Jaan Aruvälit TÜ geoloogia osakonnast, kes väga lahkelt ja abivalmilt teostas nii XRD kui ka XRF mõõtmised ja nende analüüsi. Lisaks tänan füüsikalise keemia professor Enn Lusti ja töökollektiivi inimesi mõnusa ja arendava seltskonna eest. Viimasena tänan aga kõiki kolmanda aasta puuraidureid, kellela kogu seda kadalippu oleks pea võimatu olnud läbida.

Lisad

Lisa A. RP-20 gaasiadsorptsiooni mõõtmise tulemused [20].

S_{BET} [m ² /g]	S_{DFT} [m ² /g]	V_{tot} [cm ³ /g]	S_{micro} [m ² /g]	V_{micro} [cm ³ /g]	$S_{\text{micro}}/S_{\text{BET}}$	$V_{\text{micro}}/V_{\text{tot}}$
1840	1730	0,82	1830	0,80	0,99	0,97



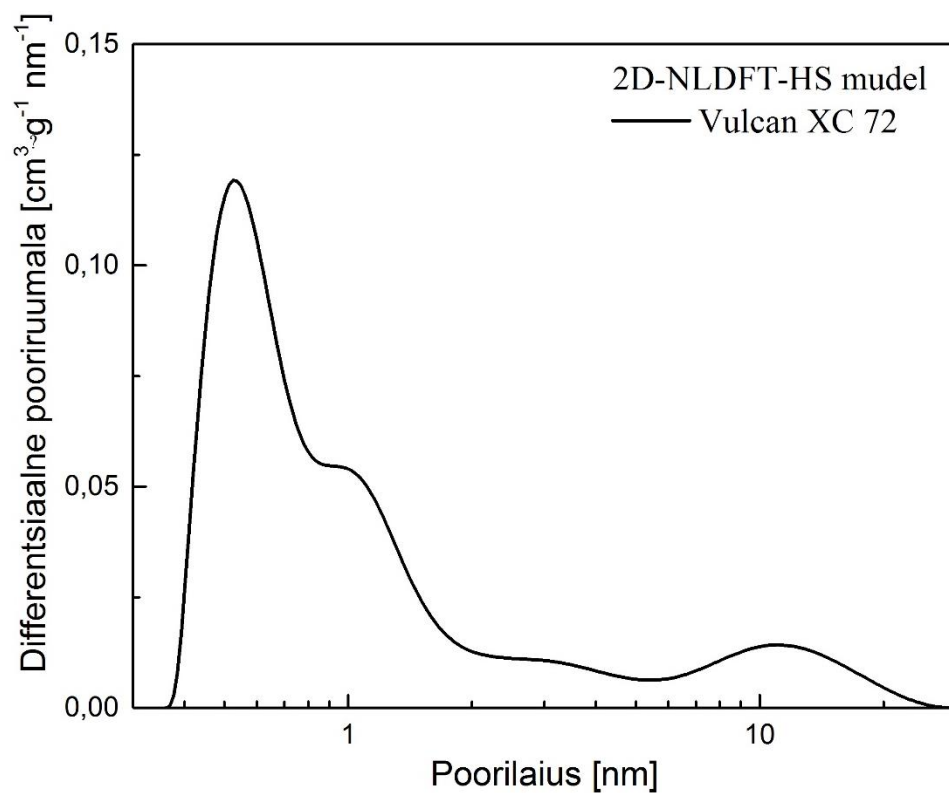
Lisa B. Micromeritics AutoChem 2950 HP skeem. (1) Ettevalmistusgaasi sisend, (2) kandegaasi sisend, (3) analüüsigaasi sisend, (4) proov ja ahi, (5) detektor, (6) jahutusvedeliku nõu, (7) kondensaator, (8) rõhu kontrollerr, (9) septum gaasi manuaalseks doseerimiseks [17].

Lisa C. XRF analüüsi tulemused. Autor: Jaan Aruväli (TÜ geoloogia osakond).

Element	Massiprotsent [%]	Tuvastuspiir [%]
C	98,98	0,10
Si	0,008	0,001
S	0,970	0,002
Cl	0,021	0,007



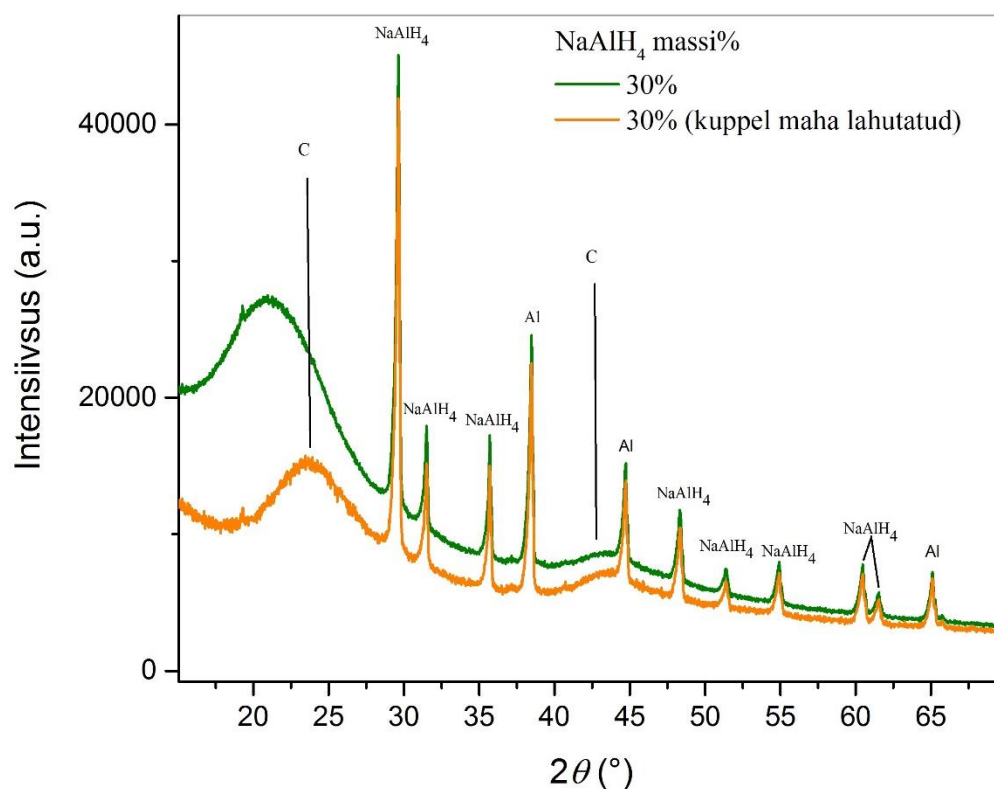
Lisa D. Alumiiniumfooliumist proovihoidja. „Kõrv“ on vasakpoolses otsas. Proovihoidja kõrval on klaaslehter, mille ümber silindrit vormitakse.



Lisa E. Vulcani poorijaotusgraafik mis on arvutatud 2D-NLDFT-HS mudeliga [52]. N₂ ning CO₂ adsorptsiooni andmete ühisel kasutamisel. Autor: Rasmus Palm.

Lisa F. Vulcani gaasiadsorptsiooni mõõtmise tulemused. Juurde lisatud NaAlH_4 tihedus maksimaalse pooride täitmiseks vajaliku massiprotsendi arvutamiseks.

S_{BET} [m^2/g]	V_{tot} [cm^3/g]	S_{micro} [m^2/g]	V_{micro} [cm^3/g]	ρ_{NaAlH_4} [g/cm^3]
230	0,66	130	0,06	1,27 [53]



Lisa G. $\text{NaAlH}_4/\text{Vulcan XC 72 30}$ massi% komposiidi difraktogramm nii koos kupliga kui ka mahalahutatud kupliga. Täheldada selgesti nähtavat süsiniku refleksi $2\theta \approx 24,85^\circ$.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Kenneth Tuul,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose „NaAlH₄/süsiniktahm komposiitmaterjalid vesiniku salvestamiseks“, mille juhendaja on Rasmus Palm, reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 3.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Kenneth Tuul

31.05.2019